

Корисна модель належить до області матеріалознавства та технології функціональних матеріалів і може бути використана для створення індикаторів для контактного термоконтролю при низькій температурі.

Відомий спосіб отримання комплексу складу  $[\text{Fe}(\text{L1})_2]$ , що включає взаємодію ліганду-аніону  $\text{L1}$ =натрієвої солі перфторофеніл-заміщеного трис(піразол-1-іл)борату і заліза(II) тетрафлуороборату в ацетонітрилі, і подальшу перекристалізацію утворених кристалів з диметилформаміду. Недоліком здійснення такого способу є утворення сполуки з дуже плавним спіновим переходом і відповідним термохромізмом в діапазоні температур 300-500 K, що робить її непридатною для практичного застосування при низьких температурах [1].

Відомий також спосіб синтезу комплексу складу  $[\text{Fe}(\text{L2})_2](\text{BF}_4)_2$  методом повільної дифузії осаджуючого агента. Для цього стехіометричні кількості ліганду  $\text{L2}$ =2-(децил-2Н-тетразол-5-іл)-1,10-фенантролін і солі заліза(II) розчиняють у метанолі при нагріванні. З отриманого розчину, при повільній дифузії парів етилового ефіру протягом кількох днів, випадають кристали, які відфільтровують і сушать. Утворена сполука після нагрівання до 400 K проявляє плавний перехід в діапазоні 150-400 K. Оскільки термохромізм із зміною забарвлення між червоним при високій температурі і фіолетовим при низькій зумовлений спіновим переходом, який є неповним в низькотемпературній області, це робить діапазон зміни забарвлення незначним [2].

Найближчим аналогом корисної моделі за призначенням є спосіб отримання залізовмісної комплексної сполуки  $[\text{Fe}(\text{L3})_2](\text{BF}_4)_2$ , який передбачає проведення реакції комплексоутворення ліганду  $\text{L3}$ , яким є аліфатично заміщена сполука 2,6-ди(4-гексадецилпіразол-1-іл)піридин, та солі заліза  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в дихлорметані із подальшою повільною дифузією діізопропілового ефіру у відфільтрований розчин. Недоліком цього способу є отримання сполуки також з неповним плавним спіновим переходом і, відповідно, незначною зміною забарвлення жовтий-коричневий в температурному діапазоні 100-370 K [3].

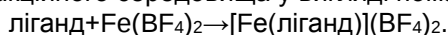
В основу корисної моделі поставлено задачу створити сполуку для термоконтролю при температурах від 80 до 205 K, в якій би виражений термохромний ефект мав місце внаслідок повного спінового переходу.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі отримання залізовмісної комплексної сполуки, який полягає в проведенні реакції комплексоутворення між лігандом, яким є аліфатично заміщена сполука, та сіллю заліза в киплячому розчині, згідно з корисною моделлю, як ліганд використовують трис[3-аза-4-((5-гексадецилокси)(6-метил)(2-піридил))-3-бутеніл]амін.

Заявлений спосіб отримання залізовмісної комплексної сполуки  $[\text{Fe}(\text{ліганд})]$ аніон передбачає проведення реакції комплексоутворення ліганду та солі заліза(II), у якому як ліганд використовують полідентатний ліганд трис[3-аза-4-((5-гексадецилокси)(6-метил)(2-піридил))-3-бутеніл]амін.

Отримана таким чином, сполука характеризується різким спіновим переходом в означеному температурному інтервалі і супроводжується вираженим термохромним ефектом.

Відповідно до корисної моделі, замісниками є гексадецильні аліфатичні ланцюги, які заважають утворенню впорядкованої кристалічної ґратки. Ліганд взаємодіє з сіллю заліза  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$  у етанольному середовищі з утворенням комплексної сполуки формули  $[\text{Fe}(\text{ліганд})](\text{BF}_4)_2$ , яку виділяють з реакційного середовища у вигляді помаранчевого дрібнокристалічного осаду:



Заявлений спосіб призводить до утворення комплексної термохромної сполуки з плавним спіновим переходом без гістерезису і зміною забарвлення від помаранчевого при високих температурах до темно-фіолетового при низьких температурах, що робить сполуку придатною для створення матеріалів для термохромних застосувань.

Заявлений спосіб здійснюють наступним чином:

Ліганд трис[3-аза-4-((5-гексилокси)(6-метил)(2-піридил))-3-бутеніл]амін (100 мкг, 0,085 ммоль) розчиняють в киплячому етанолі (10 мл), до отриманого розчину додають  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (28 мг, 0,085 ммоль), що призводить до зміни кольору з безбарвного на червоний. Суміш перемішують на магнітній мішалці протягом 5 хв і охолоджують до кімнатної температури. Отриманий об'ємний осад відфільтровують, промивають етанолом і сушать на повітрі. Вихід 102 мг, 85 %. Елементний аналіз (%) для  $\text{C}_{75}\text{H}_{129}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_7\text{O}_3$ : С, 64,05, Н, 9,25; N, 6,97. Знайдено: С, 64,15, Н, 9,11; N, 6,73.

Структурні і фізико-хімічні властивості одержаної комплексної сполуки в кристалічному стані пояснюються зображеннями, на яких:

Фіг. 1 - Схематична будова комплексної молекули.

Фіг. 2 - Магнітна сприйнятливість ( $\chi_{\text{мТ}}$ ) комплексної сполуки як функція від температури Т.

Фіг. 3 - Зміна інтенсивності забарвлення із температурою у відтінках сірого.

Будова комплексу встановлена за результатами аналізу даних порошкової рентгенівської дифрактометрії. Кристалічна ґратка сполуки складається з шарів. Перший шар утворений катіонними частинами комплексних молекул  $[\text{Fe}(\text{ліганд})]^{2+}$  та аніонами, другий шар утворений аліфатичними ланцюгами. Обидві підструктури чергуються з утворенням шаруватої ґратки.

Як показано на Фіг. 1, в комплексній молекулі іон заліза(II) знаходиться в оточенні шести атомів азоту ліганду з утворенням координаційних зв'язків з ними.

На Фіг. 2 наведена температурна залежності молярної магнітної сприйнятливості  $\chi_m T$ , яка демонструє плавність і повноту спінового переходу в отриманому комплексі. Значення спінового переходу комплексу відповідно до циклів охолодження та нагрівання збігаються і дорівнюють 133 K, перехід починається при 80 K і закінчується при 205 K.

На Фіг. 3 наведена температурна залежності забарвлення, яка демонструє плавність спінового переходу в отриманому комплексі. При нагріванні від 80 K інтенсивність забарвлення у відтінках сірого поступово зменшується і стає сталою вище 205 K, що є прийнятним для вирішення поставленої задачі.

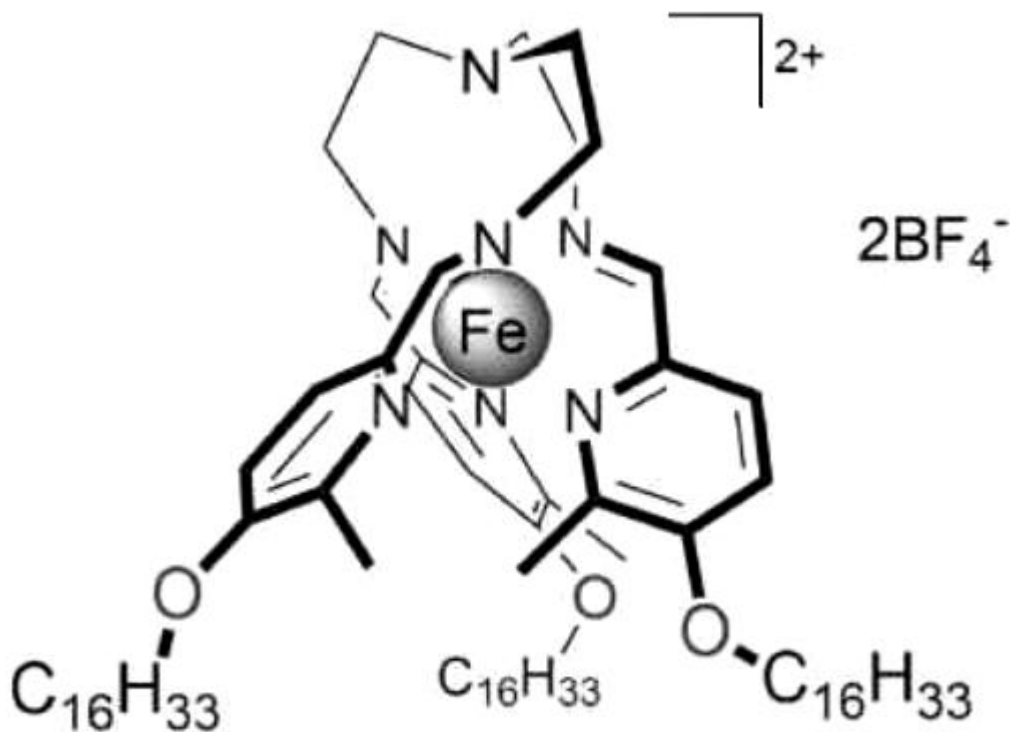
Плавність спінового переходу сполуки  $[\text{Fe}(\text{ліганд})](\text{BF}_4)_2$  обумовлена низькою кристалічністю сполуки, а отже відсутністю далекоюсяжного міжмолекулярного зв'язування і, як наслідок, відсутністю кооперативності переходу. Спіновий перехід в комплексі добре відтворюється при циклічній зміні температури та супроводжується набуттям помаранчевого (при високій температурі) або темно-фіолетового (при низькій температурі) забарвлення, аналогічно до визначених температурних областей існування низько- та високоспінового станів іона заліза(II). Це дозволяє розглядати сполуку як основу для розроблення термохромних матеріалів для застосувань нижче кімнатної температури.

Джерела інформації:

[1] Benchohra, A., Li, Y., Chamoireau, L., Baptiste, B., Elkaïm, E., Guijlou, N., Kreher, D., & Lescouëzec, R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60, 8803-8807.

[2] Zhang, W., Zhao, F., Liu, T., Yuan, M., Wang, Z.-M., & Gao, S. *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 2541-2555.

[3] Galadzhun, I., Kulmaczewski, R., Cespedes, O., & Halcrow, M.A. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2021, 29, 2999-3007.



Фіг. 1

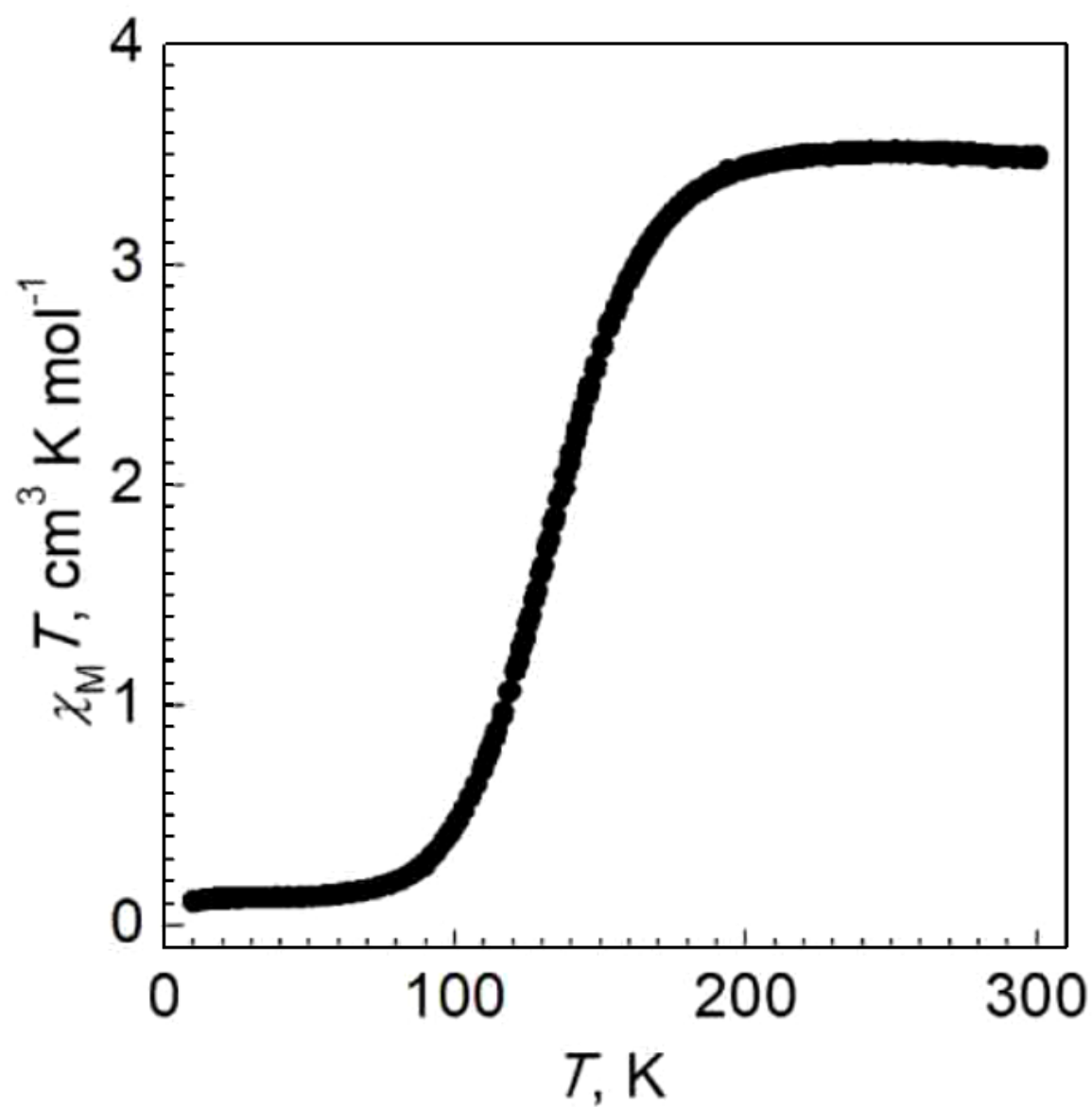


Fig. 2



Fig. 3